

**Amphoteric as emulsifiers for bituminous mulusions**

No. Publication (Sec.) :  US4464285

Date de publication : 1984-08-07

Inventeur : SCHILLING PETER (US)

Déposant : WESTVACO CORP (US)

Numéro original :  FR2526675

No. d'enregistrement : US19820378599 19820517

No. de priorité : US19820378599 19820517

Classification IPC : B01J13/00; C09D3/24; B01F7/22; B01F7/28

Classification EC : B01F17/00K, C08K5/20, C08L95/00B

Brevets correspondants : BR8302243,  DE3316906,  GB2120657,  JP58216727

**Abrégé**

Novel amphoteric emulsifiers for solventless and solvent containing rapid setting and mixing grade, oil-in-water anionic and cationic bituminous emulsions are disclosed which emulsifiers are the reaction

products of polyamines and the polycarboxylic acids of the general formulae  or  wherein x and y are integers from 3 to 9, x and y together equal 12, at least one Z is a carboxylic acid group and any remaining Z is hydrogen.

Données extraites de la base de données esp@cenet - I2

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 526 675**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 83 07628**

(54) Emulsifiants amphotères pour émulsions bitumineuses.

(51) Classification internationale (Int. CL<sup>5</sup>). B 01 F 17/22; C 08 K 5/20; C 08 L 95/00.

(22) Date de dépôt..... 6 mai 1983.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : US, 17 mai 1982, n° 378.599.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 46 du 18-11-1983.

(71) Déposant : Société dite : WESTVACO CORPORATION. — US.

(72) Invention de : Peter Schilling.

(73) Titulaire :

(74) Mandataire : Cabinet Netter,  
40, rue Vignon, 75009 Paris.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

Emulsifiants amphotères pour émulsions bitumineuses.

- L'invention concerne des émulsions d'asphalte de qualité pour mélange à prise moyenne et des émulsions à prise rapide. Plus particulièrement, elle concerne de nouveaux émulsifiants amphotères pour des émulsions bitumineuses cationiques et 5 anioniques huile dans eau, de qualité pour mélange, contenant un solvant et sans solvant, les émulsifiants étant les produits de réaction de polyamines avec certains acides polycarboxyliques.
- 10 Dans les opérations de pavage, on utilise trois techniques principales pour obtenir le mélange complet de bitume et d'agrégat :
- (1) mélanger l'asphalte chauffé s'écoulant librement (ciment 15 asphaltique) avec de l'agrégat pré-séché:
- (2) mélanger l'agrégat pré-séché avec de l'asphalte dilué avec un solvant d'hydrocarbures (asphalte de pétrole fluxé, produit de coupe) aux températures ambiantes; et
- 20 (3) mélanger l'agrégat avec des émulsions d'asphalte, par exemple des émulsions huile dans eau, obtenues par une agitation vigoureuse de l'asphalte et de l'eau en présence d'un agent émulsifiant.

A cause de l'augmentation du coût de l'énergie et des solvants d'hydrocarbures, et à cause des préoccupations en matière d'environnement, l'utilisation d'asphalte émulsifié augmente. Selon l'émulsifiant utilisé pour réaliser une 5 émulsion, on obtient des émulsions anioniques ou cationiques. Dans les émulsions anioniques, les gouttelettes d'asphalte sont chargées négativement; dans les émulsions cationiques, les gouttelettes d'asphalte portent des charges positives et migrent vers la cathode lorsqu'on applique un champ 10 électrique.

En général, suivant les caractéristiques du type de mélange et de la vitesse de rupture, on classe les émulsions bitumineuses comme étant à prise rapide, à prise moyenne et à 15 prise lente. Dans le cas des émulsions à prise rapide, principalement utilisées pour le travail de réparation des voies d'usure ancienne, on applique l'émulsion sur la surface existante et on étend l'agrégat par dessus et, après tassement, on peut ouvrir la route au trafic rapidement après 20 l'application de la nouvelle couche (obturation fragmentaire, etc). On mélange les émulsions à prise moyenne avec l'agrégat avant leur utilisation dans la construction de routes et on peut mélanger les émulsions à prise lente avec l'agrégat et les stocker pendant une période plus longue 25 sans qu'il y ait rupture sur la surface de l'agrégat.

Wright et Mertens dans le Brevet E.U.A. 3 062 829 décrivent des émulsions bitumineuses anioniques qu'on prépare en utilisant un émulsifiant alcalin et des additifs polyamides 30 qui sont les produits de condensation de l'acide dilinoléique et de polyamines polyalkyléniques. Les amines de lignine sont décrites comme émulsifiants anioniques dans le Brevet E.U.A. 3 123 569 de Borgfeldt. De même, Moorer, dans le Brevet E.U.A. 3 956 002, révèle un émulsifiant anionique constitué d'une lignine alcaline oxygénée, d'un produit 35 d'addition d'oxyde d'éthylène au phénol et de jusqu'à 10% en poids de borate de sodium; et dans le Brevet E.U.A.

4 088 505 il révèle un émulsifiant anionique constitué d'un sel de métal alcalin d'une lignine alcaline, d'un produit d'addition d'oxyde d'éthylène au phénol et d'eau. De plus, Montgomery et Pitchford décrivent des sels de métal 5 alcalin d'acides polycarboxyliques aromatiques polynucléaires complexes comme émulsifiants anioniques pour asphalte dans le Brevet E.U.A. 3 344 082. De manière semblable, Heintz dans le Brevet E.U.A. 3 006 860 utilise des savons de métal alcalin d'acides gras supérieurs tels que ceux trouvés dans la résine liquide (ou tallol). 10

On obtient des émulsions cationiques en utilisant une variété de composés organiques contenant de l'azote, tels que les amines grasses, des diamines grasses, des triamines grasses, 15 des amidoamines grasses, des imidazolines grasses, des sels d'ammonium mono- et diquaternaires gras et des produits de réaction de tous ces composés avec l'oxyde d'éthylène. Le radical gras de ces composés peut posséder une diversité de structures chimiques et les éléments de construction 20 pour la préparation de ces amines peuvent provenir de diverses sources telles que des raffinats de pétrole, des graisses animales, des huiles végétales et de poisson et des résines liquides. Des amidoamines convenables comme émulsifiants sont décrites dans le Brevet E.U.A. 3 230 104 de Falkenberg 25 et dans le Brevet E.U.A. 3 097 174 de Mertens. Des combinaisons de monoamines et de triamines grasses sont décrites dans le Brevet E.U.A. 3 738 852 de Doi; les diamines grasses sont décrites dans le Brevet E.U.A. 3 728 278 de Tramelli et dans le Brevet E.U.A. 3 518 101 de Gzemski; les sels 30 quaternaires et diquaternaires gras et leurs modifications sont décrits dans le Brevet E.U.A. 3 220 953 de Borgfelt, dans le Brevet E.U.A. 3 867 162 de Elste, dans le Brevet E.U.A. 3 764 359 de Dybalski, dans le Brevet E.U.A. 3 957 524 de Doughty et dans le Brevet E.U.A. 3 466 247 de 35 Ohtsuka, et les imidazolines grasses sont enseignées dans le Brevet E.U.A. 3 445 258 de Ferm.

Les amphotères tensio-actifs les plus communs sont obtenus par réaction d'amines grasses tertiaires avec des acides chloro-aliphatiques, des acides chloro-alkylsulfoniques ou des sultones ou des lactones cycliques de ceux-ci. Ces 5 composés sont appelés bétaines ou Sulfobétaïnes (marque de fabrique). Compatibles avec toutes les autres catégories d'agents tensio-actifs, ces composés sont utilisés dans les savons cosmétiques, le savon à main liquide, les shampoings à base de savon, les préparations de savons germicides et les prépa- 10 rations pour blanchisserie à base de savon.

En général, les émulsions d'asphalte préparées avec des amines grasses, des diamines grasses, des amidoamines grasses, etc, sont instables lorsqu'elles sont mélangées avec une 15 variété d'agrégats siliceux ou calcaires. On observe une rupture rapide à la surface de l'agrégat avec un accroissement de rigidité. A ce point, le mélange devient inutilisable. Pour surmonter ce problème, il est de pratique commune d'utiliser de l'asphalte de pétrole fluxé à la place du ci- 20 ment asphaltique pour les émulsions d'asphalte de qualité pour mélange à prise moyenne. Bien que les émulsions de pétrole fluxé préparées avec ces émulsifiants se cassent également lorsqu'elles sont mélangées avec l'agrégat, le solvant (une huile d'hydrocarbure telle que naphta, kéro- 25 sène, gazole, etc) diminue la viscosité de l'asphalte et accroît l'aptitude à être travaillé du mélange agrégat-asphalte. Après placement des mélanges, le solvant s'évapore et on obtient la matrice finale agrégat-asphalte rigide. A cause de l'accroissement spectaculaire du coût des sol- 30 vants au cours de ces dernières années, et à cause des efforts faits pour diminuer la pollution, on a recherché des émulsifiants convenables pour des émulsions de qualité pour mélange sans utilisation de solvant. L'utilisation de sels d'ammonium quaternaires de suif et de sels de diammonium 35 diquaternaires de suif pour rendre des émulsions convenables pour un scellement pâteux, une application sans solvant, est décrite dans le Brevet E.U.A. 3 764 359 de Dybalski, et

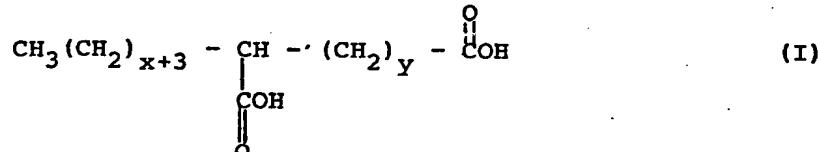
l'utilisation d'une amine quaternaire obtenue par réaction de l'épichlorhydrine, de la triméthylamine et du nonylphénol pour des mélanges sans solvant est décrite dans le Brevet E.U.A. 3 957 524 de Doughty.

5

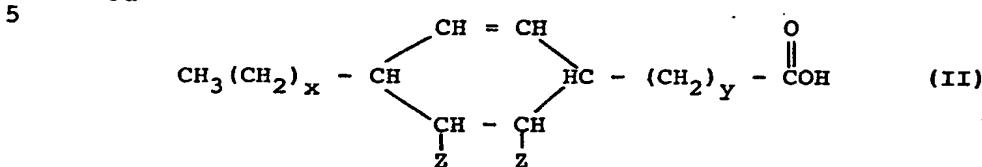
Le but de l'invention est de fournir des émulsions polyvalentes pour des émulsions bitumineuses huile dans eau, de qualité pour mélange à prise moyenne et à prise rapide contenant un solvant et sans solvant. Un autre but de l'invention 10 est de fournir des formulations d'émulsifiants pour des émulsions de qualité pour mélange qui donnent une variété de temps de prise exprimés en pourcentage de revêtement après lavage immédiat (le pourcentage du dépôt sur la surface de l'agrégat après mélange pendant une minute et immersion immédiate dans l'eau) et en pourcentage du revêtement après lavage au bout d'une heure. Un but supplémentaire de cette invention est de fournir de nouveaux acides amidoamino-carboxyliques amphotères préparés comme produit de réaction d'acides polycarboxyliques et de polyamines, qui conviennent 15 20 comme émulsifiants à la fois pour des émulsions huile dans eau anioniques et cationiques.

On a trouvé que des produits de réaction de polyamines avec certains acides di- et tricarboxyliques donnent des 25 émulsions capables de produire des émulsions anioniques et cationiques d'asphalte de qualité pour mélange à prise moyenne, ainsi que des émulsions d'asphalte à prise rapide. On peut utiliser pour l'émulsification des asphaltes sans solvant ainsi que des asphaltes contenant jusqu'à 15% en 30 volume d'une huile d'hydrocarbure.

Les acides polycarboxyliques utilisés dans la préparation des émulsifiants anioniques et cationiques de l'invention correspondent aux formules générales suivantes :



ou

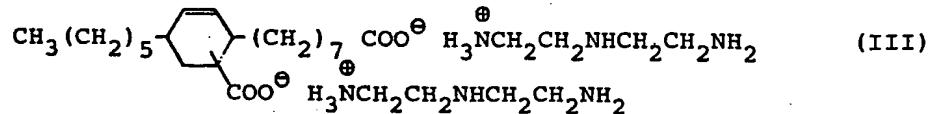


10

dans lesquelles  $x$  et  $y$  sont des entiers de 3 à 9,  $x$  et  $y$  ensemble égalent 12, au moins un  $Z$  est un groupe acide carboxylique et le  $Z$  restant éventuellement est l'hydrogène.

15. Ces acides sont obtenus par réaction d'oxyde de carbone et d'eau avec un acide insaturé, de préférence l'acide oléique, comme décrit par Reppe et Kroper, dans Ann 582, 63 -65 (1953) dans le cas de la formule I, et par addition de Diels-Alder d'acide acrylique, méthacrylique, fumarique ou  
 20 maléique aux acides gras polyinsaturés à doubles liaisons conjuguées dans le cas de la formule II, formant une structure cyclohexène. Ces acides seront appelés acide dicarboxylique en  $C_{19}$ , acide dicarboxylique en  $C_{21}$  et acide tricarboxylique en  $C_{22}$ . Des acides de ce type sont décrits dans les  
 25 Brevets E.U.A. 3 753 968 et 3 899 476 de Ward et dans le Brevet E.U.A. 4 081 462 de Powers et Col.

- Lorsque des acides sont chauffés avec une polyamine, on peut obtenir une variété de produits de réaction. Comme exemple  
 30 général, on décrira les produits de réactions de l'acide dicarboxylique en  $C_{21}$  et de la diéthylènetriamine. Par mélange de 2 moles de diéthylènetriamine avec une mole d'acide dicarboxylique en  $C_{21}$ , on forme un sel de bis-diéthylène diammonium de formule :

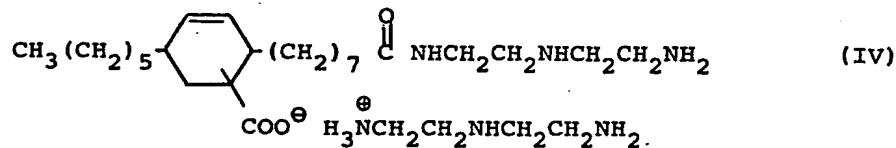


5

En chauffant à 180 - 200°C et en arrêtant la réaction après élimination par distillation d'une mole d'eau du mélange de réaction, il se forme la monoamidoamine. A cause de l'encombrement stérique au niveau du groupe carboxylique

10 secondaire directement lié au noyau cyclohexène, la formation de l'amidoamine se produit de préférence au niveau du groupe carboxylique aliphatique primaire. La monoamidoamine possède la formule :

15



20

Ce composé (IV) est un exemple d'un composé amphotère, puisqu'il peut être considéré comme un sel d'ammonium d'un aminoacide. De tels composés sont caractérisés par leur solubilité à des valeurs de pH à la fois alcalines et acides 25 et leur faible solubilité dans des systèmes aqueux à leur point isoélectrique, où l'intensité de la charge électrique positive égale l'intensité de la charge électrique négative sur la molécule.

30 La littérature indique que quelques-uns de ces produits de réaction acide dicarboxylique en C<sub>21</sub> - polyamine, en particulier les diimidazolines, sont des résines réactives et des co-réactifs avec des résines époxy. On mentionne plus spécifiquement l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine, 35 la triéthylènetétramine et la tétraéthylènepentamine. Les produits de réaction de l'acide dicarboxylique en C<sub>19</sub> sont décrits dans le Brevet E.U.A. 2 966 478 de Harrison, et ceux

de l'acide dicarboxylique en C<sub>21</sub>, dans le Brevet britannique 1 046 208 de Crawford et dans le Brevet E.U.A. 4 013 601 de Alford.

- 5 Le mode de réalisation préféré de l'invention qui suit illustre des émulsifiants utilisés pour obtenir des émulsions asphalte dans l'eau éminemment utiles pour le mélange sous cisaillement avec une diversité d'agrégats siliceux et calcaires. Après la prise (évaporation de l'eau), les  
10 pellicules d'asphalte présentent une excellente adhésion à la surface de l'agrégat.

Dans la préparation des émulsions bitumineuses de l'invention, on malaxe intimement une solution savonneuse aqueuse  
15 des émulsifiants décrits ci-dessous sous un cisaillement élevé dans un malaxeur de colloïde. La teneur en bitume peut se situer de 30% à environ 80% en poids, de préférence entre 60% et 70%. La dose de l'émulsifiant peut se situer de 0,1 à 10% en poids de l'émulsion, de préférence entre  
20 0,3 et 1,5% en poids de l'émulsion. Suivant l'émulsifiant, on obtient une émulsion cationique de qualité pour mélange dans un domaine de pH de 2-7, avec le meilleur résultat à un pH d'environ 4. Par ailleurs, on obtient une émulsion anionique de qualité pour mélange dans un domaine de pH de  
25 plus de 7 à 12, avec le meilleur résultat à un pH d'environ 11,5. Contrairement à l'émulsion de qualité pour mélange préparée avec des sels d'ammonium quaternaires de suif ou des sels de diammonium diquaternaires de suif, les émulsifiants décrits dans cette invention présentent une viscosité  
30 élevée, ce qui permet ainsi la préparation d'émulsions convenables dans un rapport bitume à eau plus faible.

Le "bitume" utilisé dans l'émulsion peut provenir de pétroles bruts de différentes origines; il comprend également  
35 le bitume, l'asphalte naturel, l'huile de pétrole, le résidu huileux de qualité pour pavage, le résidu plastique provenant de la distillation de la houille, le brai de

pétrole et les ciments asphaltiques dilués avec des solvants (asphalte de pétrole fluxé). Pratiquement n'importe quel ciment asphaltique classé de pénétration ou de viscosité utilisable dans la construction de pavage tel que décrit

- 5 dans ASTM désignation D-3381 et D-946 peut être émulsifié à l'aide des émulsifiants de cette invention.

On obtient normalement les solutions savonneuses de caractère acide en mettant en suspension l'amidoamine dans de l'eau  
10 à laquelle on ajoute une quantité suffisante d'un acide convenable, par exemple l'acide chlorhydrique, sulfurique ou phosphorique ou analogue jusqu'à atteindre la valeur de pH souhaité de 2 à 7 et on obtient une solution d'émulsifiant claire. Ensuite, on mélange la solution savonneuse  
15 (acide ou alcaline) préchauffée à environ 55°C et l'asphalte fluide préchauffé à 120° - 125°C sous un cisaillement élevé dans un malaxeur de colloïde pendant 30 secondes pour obtenir des émulsions d'asphalte de couleur brune et de texture crémeuse. Avant d'effectuer l'essai selon ASTM D-244, on  
20 stocke les émulsions à 70°C pendant 16 heures. On effectue les essais de mélange d'agrégats en plaçant une quantité pesée d'agrégat dans une cuve de mélange, en ajoutant 5 à 10% en poids de l'émulsion au-dessus de l'agrégat et en mélangeant pendant une minute à cinq minutes. On partage  
25 le mélange en trois parties égales et on les place dans trois récipients. On met de côté le premier échantillon; on lave le deuxième échantillon avec de l'eau immédiatement après le mélange; et on lave le troisième échantillon avec de l'eau après l'avoir laissé de côté pendant une heure.  
30 On estime visuellement le pourcentage de revêtement de la surface de l'agrégat. Le premier échantillon donne le pourcentage de revêtement initial, le deuxième échantillon le pourcentage de revêtement après lavage immédiat et le troisième échantillon le pourcentage de revêtement après  
35 lavage au bout d'une heure. Les exigences relatives au revêtement dans l'industrie de la construction sont respectivement de 95% minimum, 50% maximum et 50% minimum.

Les émulsifiants de l'invention se conduisent de façon très satisfaisante sans émulsifiant auxiliaire. Cependant, il peut parfois s'avérer nécessaire de modifier les caractéristiques de l'émulsion pour obtenir une viscosité améliorée à une teneur en asphalte donnée ou une stabilité améliorée à la poudre et aux fines sur l'agrégat, et pour allonger ou raccourcir le temps de prise etc. Dans le cas des émulsions cationiques, on peut utiliser deux méthodes. On peut soit ajouter un mélange d'acides gras de résines liquides, de préférence du brai de résine liquide, au bitume (asphalte) avant l'émulsification pour améliorer la rupture ou améliorer la viscosité de l'émulsion, soit utiliser des mélanges des amidoamines décrites ci-dessus avec des émulsifiants non ioniques, cationiques ou anioniques compatibles pour l'émulsification du bitume. Des émulsifiants auxiliaires, qui peuvent constituer jusqu'à 90% de la formulation totale d'émulsifiant composé, sont les amines grasses, les propane-diamines grasses, les amidoamines grasses, et les imidazolines grasses. En général, cette catégorie de composés diminue le temps de prise. D'autres sont les sels d'ammonium monoquaternaires gras, les sels de diammonium diquaternaires gras et des émulsifiants non ioniques tels que les polyéthers du nonylphénol ou du dodécylphénol et de l'éthylène-glycol. On peut également obtenir des combinaisons d'amidoamines, basées sur des acides monocarboxyliques gras de diverses sources et les acides dicarboxyliques en C<sub>19</sub> et C<sub>21</sub> ou l'acide tricarboxylique en C<sub>22</sub> décrits dans cette invention, en faisant réagir des polyamines convenables avec un mélange d'acides monocarboxyliques et di- ou tricarboxyliques gras. Des acides monocarboxyliques convenables à cet effet sont les acides gras de résine liquide, la résine liquide brute, les acides de colophane, la colophane ayant réagi avec l'acide fumarique ou maléique, le brai de résine liquide, les acides gras de suif, les acides gras de soja et analogues. On peut aussi faire co-réagir la lignine de Kraft ou le Vinsol.

On peut aussi faire co-réagir des acides dimères qui sont des acides carboxyliques aliphatiques en C<sub>36</sub> à chaîne longue obtenus par dimérisation d'acides gras de diverses sources. Un exemple de ce type d'acide est produit par

- 5 Emery Industries, Inc. sous la marque de fabrique "Empol Dimer Acids".

Dans le cas des émulsions anioniques, on peut utiliser des mélanges de composés amphotères avec des émulsifiants géné-

- 10 ralement utilisés pour des émulsions bitumineuses anioniques. Des exemples de tels émulsifiants sont des acides gras, en particulier la résine liquide, les acides de colophane, la lignine isolée à partir des lignines de pulpage de Kraft ou au sulfite et des agents tensio-actifs  
15 contenant de l'acide sulfonique tels que des aralkylsulfonates, des alkylsulfonates à longue chaîne et des sulfonates de pétrole.

Selon le type de l'agrégat et sa propreté, on améliore le  
20 mélange en prémoillant l'agrégat avec 1 à 5% d'eau en poids de l'agrégat. La qualité des émulsions d'asphalte vis-à-vis des caractéristiques de mélange et de la prise (pourcentage plus élevé de revêtement après lavage au bout d'une heure) peut si nécessaire être également amé-

- 25 liorée lorsque, par rapport au poids de l'asphalte, on ajoute 1 à 15% d'un solvant tel que le gazole à l'asphalte avant l'émulsification. Les émulsions préparées avec les condensats acide di- ou tricarboxylique-polyamine décrites dans cette invention sont stables et peuvent être stockées  
30 pendant une longue période jusqu'à ce qu'on en ait besoin pour les utiliser. Selon l'application désirée, on peut mélanger l'émulsion avec l'agrégat dans une usine de mélange centrale dans un grand malaxeur et transporter le mélange vers le lieu du travail. Alternativement, on peut amener  
35 l'émulsion vers le lieu du travail et la mélanger là soit avec un dispositif de malaxage tel qu'un appareil de malaxage à moteur, soit manuellement.

La mise en oeuvre de l'invention ressortira des exemples suivants :

EXEMPLE 1

5

On place 200 grammes d'acide dicarboxylique en C<sub>21</sub> et 100 grammes de diéthylènetriamine dans un récipient de réaction muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'un piège de Dean-Star pour recueillir le distillat. On élève lentement la température jusqu'à 180°C et on arrête la réaction lorsque l'on a recueilli 15 ml de distillat (eau et un peu d'amine).

EXEMPLE 2

15

Cet exemple illustre les propriétés des émulsions cationiques obtenues lorsqu'on utilise l'émulsifiant de l'exemple 1 pour l'émulsification. Pour montrer la polyvalence de l'émulsion, on utilise divers agrégats calcaires et siliceux pour les expériences de mélange. On prépare l'émulsion avec de l'asphalte vénézuélien qui possède une valeur de pénétration de 120 - 150. On obtient une excellente émulsion lorsqu'on utilise une teneur en émulsifiant de 0,8%. On prépare l'émulsion à un pH de 2,5. On réalise les ajustement de pH avec de l'acide chlorhydrique dilué. Les résultats de l'essai sont donnés dans le tableau I. L'essai à l'agrégat indique si une émulsion convient pour des opérations de mélange. On l'effectue avec une cuve de mélange et une spatule. Selon la propreté de l'agrégat, on le prémouille avec 1 à 3% d'eau avant addition de l'émulsion. Après mélange de 5 à 9 grammes d'émulsion (pour 100 grammes d'agrégat) avec de l'agrégat pendant 1 minute, on détermine visuellement le taux de revêtement initial, le taux de revêtement après lavage immédiat et le taux de revêtement après lavage au bout d'une heure.

Partant de ces résultats, on peut déterminer l'efficacité

de mélange et le temps de prise avec un agrégat spécifique.

TABLEAU I

5

EVALUATION D'EMULSIONS D'ASPHALTE CATIONIQUES

10	Teneur en asphalte %	Viscosité Saybolt à 50°C (s)	Taux de revêtement initial %	Taux de revêtement après lavage immédiat %	Taux de revêtement après la- vage au bout d'1 heure %	Agrégat
15	68,7	180	100 90 100	5 70 10	85 90 100	Big Sandy Good Hope Schloss

20 Les résultats du tableau I montrent d'excellentes caractéristiques de revêtement pour tous les types d'agrégats testés.

EXEMPLE 3

25 Cet exemple illustre le comportement d'une émulsion d'asphalte anionique préparée avec une concentration 1% de l'émulifiant de l'exemple 1 à pH 11,5 et mélangée pendant une minute avec divers agrégats. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

EVALUATION D'UNE EMULSION ANIONIQUE  
PREPAREE AVEC UN EMULSIFIANT AMPHOTERE

5

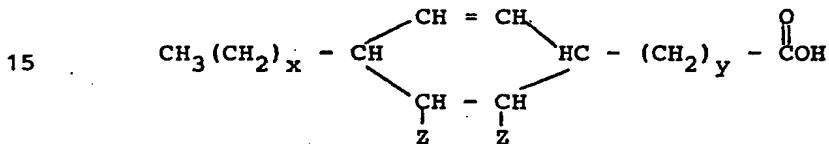
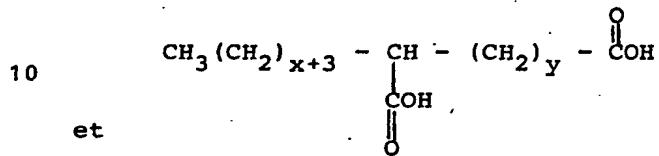
Teneur en asphalte %	Viscosité Saybolt à 50°C (s)	Taux de revêtement initial %	Taux de revêtement immédiat %	Taux de revêtement ap. lavage au bout de 30 mn - %	Taux de revêtement ap. lavage au bout d'1 heure - %	Agrégat
10	67,3	203	100	2	100	Rhyolite
			100	2	80	Calcaire
			100	10	100	du Tennessee
15				100	100	Gravier
						de rivière
20			10	70	100	du Tennessee
		100	10	95	100	Granit
						Schloss

25 D'excellentes caractéristiques de revêtement sont manifestées pour tous les types d'agrégats testés.

Alors que l'on a décrit et illustré l'invention en référence à divers exemples, procédures et matériaux spécifiques, on 30 comprendra que l'invention ne se limite pas à ces matériaux, combinaisons de matériaux et procédures particulières choisies à cet effet. On peut utiliser de nombreuses variantes de ces détails comme l'homme de métier peut s'en rendre compte.

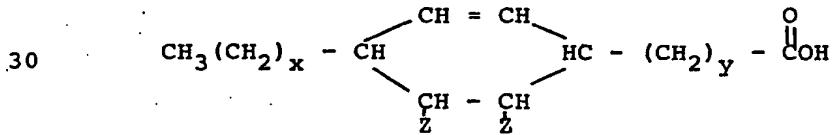
## Revendications.

1. Emulsifiant amphotère pour émulsions bitumineuses anioniques et cationiques, caractérisé en ce qu'il est constitué  
 5 par un produit de réaction d'une polyamine avec un polyacide correspondant aux formules :



20 dans lesquelles  $x$  et  $y$  sont des entiers de 3 à 9,  $x$  et  $y$  égalem ent ensemble 12, au moins un  $Z$  est un groupe acide carboxylique et le  $Z$  restant éventuellement est l'hydrogène.

- 25 2. Emulsifiant amphotère selon la revendication 1, caractérisé en ce que la polyamine est la diéthylènetriamine et que le polyacide est un acide dicarboxylique en  $C_{21}$  correspondant à la formule :



dans laquelle  $x$  et  $y$  sont des entiers de 3 à 9,  $x$  et  $y$  égalem ent ensemble 12, un  $Z$  est un groupe acide carboxylique et le  $Z$  restant est l'hydrogène.

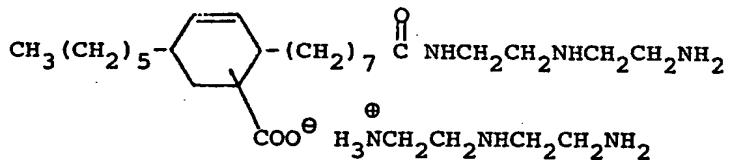
- 35 3. Procédé de préparation de l'emulsifiant amphotère selon

la revendication 2, caractérisé en ce qu'on mélange deux moles de diéthylènetriamine pour une mole d'acide dicarboxylique en C<sub>21</sub>, qu'on les porte à reflux à une température de 180 à 200°C et qu'on recueille le distillat.

5

4. Emulsifiant amphotère pour émulsions bitumineuses anioniques et cationiques, caractérisé en ce qu'il correspond à la formule :

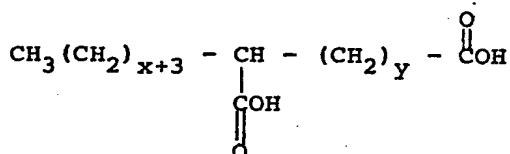
10



15

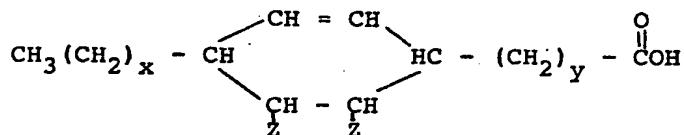
5. Emulsion bitumineuse, caractérisée en ce qu'elle comprend d'environ 30% à environ 80% en poids de bitume, d'environ 0,1% à environ 10% en poids d'émulsifiant total comportant au moins un émulsifiant amphotère choisi dans le groupe constitué des produits de réaction amphotères de polyamines avec des polyacides correspondant aux formules :

25



et

30



dans lesquelles x et y sont des entiers de 3 à 9, x et y égalent ensemble 12, au moins un Z est un groupe acide carboxylique et le Z restant éventuellement est l'hydrogène, de l'eau pour faire 100% en poids, l'émulsion possédant un

pH dans le domaine de 2 à 12.

6. Emulsion bitumineuse selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'émulsion est une composition de qualité 5 pour mélange.
7. Emulsion bitumineuse selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle comprend d'environ 60 à 70% de bitume en poids de l'émulsion, d'environ 0,3% à 1,5% d'émulsifiant 10 en poids de l'émulsion et de l'eau pour compléter à 100% en poids.
8. Emulsion bitumineuse selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle comprend à concurrence de 90% de la formulation totale de l'émulsifiant un ou plusieurs émulsifiants auxiliaires choisis dans le groupe constitué des amines grasses, des propanediamines grasses, des amidoamines grasses, des imidazolines grasses, des sels d'ammonium monoquaternaires gras, des sels de diammonium diquaternaires gras et des 20 polyéthers du nonylphénol ou du dodécylphénol et de l'éthylèneglycol.
9. Emulsion bitumineuse selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle comprend à concurrence de 90% de la 25 formulation totale de l'émulsifiant un ou plusieurs émulsifiants auxiliaires choisis dans le groupe constitué des dérivés azotés des acides de résine et des dérivés azotés de la lignine de Kraft.
- 30 10. Emulsion bitumineuse selon la revendication 5, caractérisée en ce que la formulation de l'émulsifiant est préparée en faisant réagir la polyamine avec le polyacide de la revendication 5 et un mélange d'acides choisis dans le groupe des acides monocarboxyliques gras et des acides 35 dimères.
11. Emulsion bitumineuse selon la revendication 5, caracté-

risée en ce que la formulation de l'émulsifiant est préparée par réaction d'une polyamine avec un mélange d'acides de résine et du polyacide selon la revendication 5.

- 5 12. Emulsion bitumineuse de la revendication 5, caractérisée en ce que la formulation de l'émulsifiant est préparée par réaction de la polyamine avec un mélange de lignine de Kraft et du polyacide de la revendication 5.
- 10 13. Emulsion bitumineuse selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'émulsion comprend de 1% à 15% en volume d'une huile d'hydrocarbure.
14. Emulsion bitumineuse selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'on ajoute un mélange d'acides gras de résine liquide au bitume avant l'émulsification.
- 15 15. Emulsion bitumineuse selon la revendication 14, caractérisée en ce que le mélange d'acides gras de résine liquide est un brai de résine liquide.
16. Emulsion bitumineuse selon la revendication 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14 ou 15, caractérisée en ce que l'émulsion est anionique et en ce que le pH est dans le domaine de plus de 7 à 12.
17. Emulsion bitumineuse selon la revendication 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, caractérisée en ce que l'émulsion est cationique et en ce que le pH se situe dans le domaine de 2 à 7.
18. Emulsion bitumineuse selon la revendication 16, caractérisée en ce que le pH est d'environ 11,5.
- 35 19. Emulsion bitumineuse selon la revendication 17, caractérisée en ce que le pH est d'environ 4.